

Priority Applications (No Type Date): CH 952292 A 19950808

Cited Patents: US 4481049; WO 9411788

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan | Pg | Main IPC     | Filing Notes                    |
|---|------|-----|----|--------------|---------------------------------|
| EP 758102   | A1   | E   | 15 | G03F-007/075 |                                 |
| Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL |      |     |    |              |                                 |
| EP 758102   | B1   | E   |    | G03F-007/075 |                                 |
| Desiated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL   |      |     |    |              |                                 |
| DE 69605493   | E    |     |    | G03F-007/075 | Based on patent EP 758102       |
| US 6028154  | A    |     |    | C08F-024/00  | Cont of application US 96682171 |
|   |      |     |    |              | Cont of patent US 5886119       |
| US 6042989  | A    |     |    | G03C-001/72  | Div ex application US 96682171  |
|   |      |     |    |              | Div ex patent US 5886119        |
| JP 9110938  | A    |     | 10 | C08F-216/16  |                                 |
| KR 97010805   | A    |     |    | C08F-216/36  |                                 |
| US 5886119  | A    |     |    | C08F-024/00  |                                 |

Abstract (Basic): EP 758102 A

A terpolymer with organosilicon side chains containing 20-70 mole% repeat unit of formula  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}1)(\text{A}-\text{R}2)-$  (I) and 3-40 mole% repeat unit of formula  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}1)(\text{R}3)-$  (II) and repeat units of formula  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}1)(\text{R}4)-$  (III) is new.

In formulae (I), (II) and (III),

R1 = H or CH<sub>3</sub>; A = a direct single bond or  $>\text{C}=\text{O}$ ;

R2 = 2-furanyloxy, 2-pyranyloxy or gp. of formula  $-\text{O}-\text{C}(\text{R}5)(\text{R}7)-\text{R}6$  or  $-\text{O}-\text{C}(\text{R}5)(\text{R}7)-\text{O}-\text{R}6$ ;

R3 =  $-\text{COOH}$  or  $-\text{CN}$ ;

R4 =  $-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{Z})_m(\text{Y})_n$  or  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{Z})_m(\text{Y})_n$ , or  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{Z})_m(\text{Y})_n$ ;

R5, R6 and R7 = 1-6C alkyl or phenyl;

Y = H, Cl or CH<sub>3</sub>;

Z =  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ;

m = 1, 2 or 3;

n = 3-m;

p = 0, 1, 2 or 3.

The number of structural units of formula (III) is such that the terpolymer contains 7-20% silicon.

USE - The terpolymer is used in combination with photo-acid generators in the production of light-sensitive masks by lithography for electronic devices (claimed). In the single layer lithographic process (claimed) the terpolymer is coated with a photo-acid generator (triphenyl sulphonium trifluoromethane sulphonate) which when imagewise exposed cleaves in the exposed region liberating acid. The liberated acid cleaves the terpolymer, the residue of which is removed in aqueous alkaline developer leaving a positive reliev image. This positive relieve is the photoresist. In multilayer processes (claimed) the terpolymer and photo-acid generator is coated on top of a photo-inert resin (novolak) and the terpolymer positive relieve image left after exposure and development is used to protect the inert resin during a plasma etching process.

ADVANTAGE - The terpolymers of the invention have greater ultraviolet light transparency than the alternative aromatic copolymers. This enables finer image detail to be recorded because there is less degradation of image detail at unsharp boundaries. The terpolymer also has greater plasma etching stability in the multilayer process.

特開平 9-110938

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 4 月 28 日

|                                       |         |            |     |
|---------------------------------------|---------|------------|-----|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup>            | 識別記号    | F I        |     |
| C08F216/16                            | MKY     | C08F216/16 | MKY |
| 216/38                                | MLC     | 216/38     | MLC |
| 220/06                                | MLQ     | 220/06     | MLQ |
|                                       | MLR     |            | MLR |
|                                       | MLS     |            | MLS |
|                                       | 7824-4J |            |     |
|                                       | 7824-4J |            |     |
|                                       | 7824-4J |            |     |
| 審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く |         |            |     |

(21) 出願番号 特願平 8-208028

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 8 月 7 日

(31) 優先権主張番号 2292/95

(32) 優先日 1995 年 8 月 8 日

(33) 優先権主張国 スイス (CH)

(71) 出願人 596116134

オリン・マイクロエレクトロニクス・ケミ  
カルズ・インコーポレイテッドOLIN MICROELECTRONI  
C CHEMICALS, INC.

アメリカ合衆国コネチカット州 06410-058

6. チェシャー・ノットドライブ 350

(72) 発明者 ウルリヒ・シエーデリ

スイス国 1737 プラセルブ・ハウスジエロニ  
モー・イム・フーベル (番地なし)

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外 2 名)

最終頁に続く

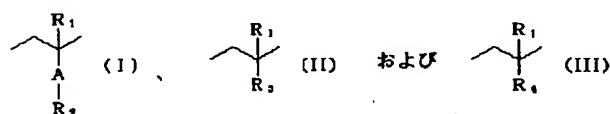
(54) 【発明の名称】 オルガノシリコンの側鎖を含むターポリマーおよびレリーフ構造を作成するためのその使用

(57) 【要約】

【課題】 新規なターポリマーとその用途。

【解決手段】 このターポリマーは式 (I) の繰返し構造単位の 20~70 モル%、式 (II) の繰返し構造単位および式 (III) の繰返し構造単位の 3~40 モル%を含有する。

【化 1】



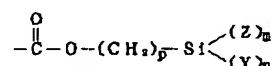
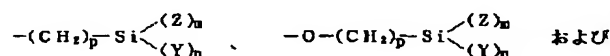
ここで A は単結合手またはつぎの式の基を示し：

【化 2】

R<sub>1</sub> は水素原子またはメチル基を示し；R<sub>2</sub> は 2-フラニルオキシ基または 2-ピラニルオキシ基などを示し；R<sub>3</sub> は式 -COOH または -CN の基を示し；R<sub>4</sub> はつぎの

式の各基から選ばれる基を示し：

【化 3】

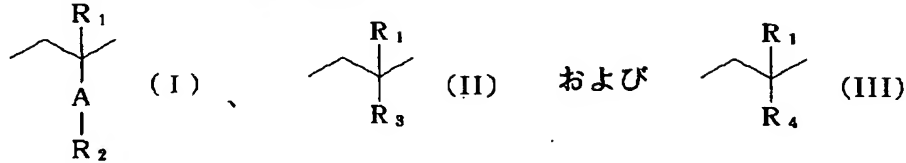
Y は水素原子または塩素原子またはメチル基を示し、Z は式 -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の基を示し、m は 1、2 または 3 を示し、n は 3-m を示し、そして p は 0、1、2 または 3 を示し、そしてここで式 (III) の多数の構造単位はターポリマー中のシリコン含有量が、7~20 重量%の量となる程度に含まれる。このターポリマーはポジ型のリソレジストの製作のために用いられる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (I) の繰返し構造単位の 20~70 モル%と、式 (II) および式 (III) の繰返し構造単位

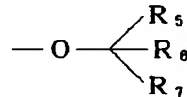


ここで A は直接の単結合手またはつぎの式の基を示し：

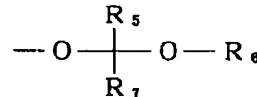
## 【化 2】



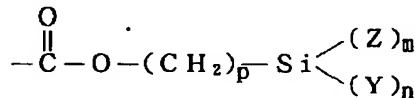
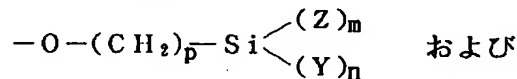
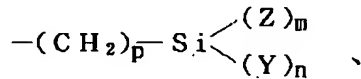
R<sub>1</sub> は水素原子またはメチル基を示し、



または

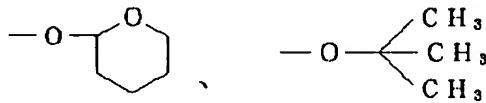


R<sub>5</sub> はつぎの式の基を示し：-COOH または -C  
N



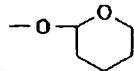
R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> および R<sub>7</sub> は各々 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> のアルキル基またはフェニル基を示し：Y は水素原子または塩素原子またはメチル基を示し：Z は式 -OSi (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の基を示し：m は 1、2 または 3 を示し：n は 3-m の数を示し：そして p は 0、1、2 または 3 を示し：そしてここで式 (III) の多数の構造単位はターポリマー中のシリコン含有量が、7~20 重量%の量となる程度に含まれる。

【請求項 2】 R<sub>3</sub> が式 -COOH の基である、請求項 1 に記載のターポリマー。



【請求項 7】 R<sub>2</sub> がつぎの式の基に相当し、

## 【化 6】



R<sub>3</sub> が式 -COOH の基に相当し、そして R<sub>4</sub> が式 -(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si [OSi (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> の基に相当する、請求項 1 に記載のターポリマー。

【請求項 8】 式 (II) の繰返し構造単位を 3~35 モル%含む、請求項 1 に記載のターポリマー。

【請求項 9】 式 (II) の繰返し構造単位を 3~31 モル%、式 (III) の繰返し構造単位を 10~30 モル%含む、式 (I) の繰返し構造単位が 100 モル%の残部を構成する、請求項 7 に記載のターポリマー。

【請求項 10】 請求項 1 に記載のターポリマーおよび 3

の 3~40 モル%とを含有するターポリマー。

## 【化 1】

10

R<sub>2</sub> は 2-フラニルオキシまたは 2-ピラニルオキシ基またはつぎの式の基を示し：

## 【化 3】

R<sub>4</sub> はつぎの式の基から選ばれる基を示し：

## 【化 4】

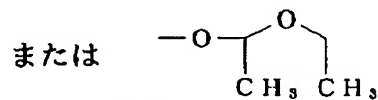
【請求項 3】 R<sub>1</sub> がメチル基である、請求項 1 に記載のターポリマー。

【請求項 4】 p が 1、2 または 3 である、請求項 1 に記載のターポリマー。

【請求項 5】 p が 3 である請求項 4 に記載のターポリマー。

【請求項 6】 R<sub>2</sub> がつぎの各式の基に相当する、請求項 1 に記載のターポリマー。

## 【化 5】



00 nm 以下の波長をもつ活性放射線の作用の下に酸を発生する物質とを含有する感光性組成物。

【請求項 11】 基板のリソグラフィ処理をするための方法であって、基板に

a 1) 皮膜形成性有機材料の第 1 の被膜を施し、

b 1) この第 1 の被膜上に、請求項 1 に記載のターポリマーと 260 nm 以下の波長の活性放射線の作用下に酸を発生する光開始剤とを含有する第 2 の被膜を適用し、

c 1) このような塗被基板に、光開始剤が感受性であるときに 248~254 nm、または 193 nm の波長をもつ放射線を画像するように照射し、

d 1) 熱処理を施し、

e 1) 水性のアルカリ現像剤を用いて、第 2 の被膜の照射領域が除去されるまで処理し、そして

50

f 1) ついで酸素を含むプラズマにより、第 2 の被膜により被覆されていないところの第 1 の被膜が完全に除去されるまで処理する、  
ことよりなる方法。

【請求項 1 2】 請求項 1 1 記載の方法からなる、物品、とくにエレクトロニクスコンポーネントの製作方法。

【請求項 1 3】 基板のリソグラフィ的処理のための方法であって、

a 2) 基板上に、請求項 1 記載のターポリマーと、260 nm 以下の波長の活性放射線の作用下に酸を発生する光開始剤とを含有する被膜を適用し、

b 2) このような塗被基板に、光開始剤が感受性であるときに 248 ~ 254 nm、または 193 nm の波長をもつ放射線を画像形成するように照射し、

c 2) 熱処理を施し、そして

d 2) 水性のアルカリ現像剤を用いて、被膜の照射領域が除去されるまで処理する、  
ことよりなる方法。

【請求項 1 4】 請求項 1 3 記載の方法からなる、物品、とくにエレクトロニクスコンポーネントの製作方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコン含有の側鎖をもつ新規なターポリマー、このターポリマーをベースにした感光性組成物、並びにこれらの組成物による基板のリソグラフィ的処理のための 2 つの方法および物品、とくにエレクトロニクスコンポーネントを製作するための対応する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、半導体コンポーネントの集積程度は引き続き増加しつつある。従来の深-UV マイクロリソグラフィ法により得ることのできる解像能はその限界に達している。通常、近年目標とされているとくに高集積化エレクトロニクスコンポーネントを作るために要求される 0.25  $\mu$ m 以下の寸法をもつ普通の構造体を基板上に作ることは、もはや不可能である；これらの最小寸法はほぼ 0.12  $\mu$ m まで小さくなっている。光学的な手法で、かかる微細構造エレメントを充分に解像できるようにするためには、とくに短い波長の放射線、一般に 190 ~ 260 nm 間の波長をもつものを用いねばならない。

【0003】しかしながら、現在の一般的な深-UV 用ホトレジスト材料はかかる放射線に対し適切ではない。これらの材料はバインダーとして通常フェノール樹脂、たとえば、ノボラック樹脂またはポリヒドロキシステレン誘導体をベースとしており、その芳香族の構造的なエ

レメントにより 260 nm 以下の波長で強い吸収を示す。しかしながら、このことは、かかる放射線の使用により、仕上がった現像済みのレジスト構造の側鎖が、目標とする垂直を形成せず、むしろ基板またはレジスト面に多少傾いた角を形成するという事実をもたらす、これは短波長放射線の使用の結果として得られる光学的な解像力を帳消しとする。

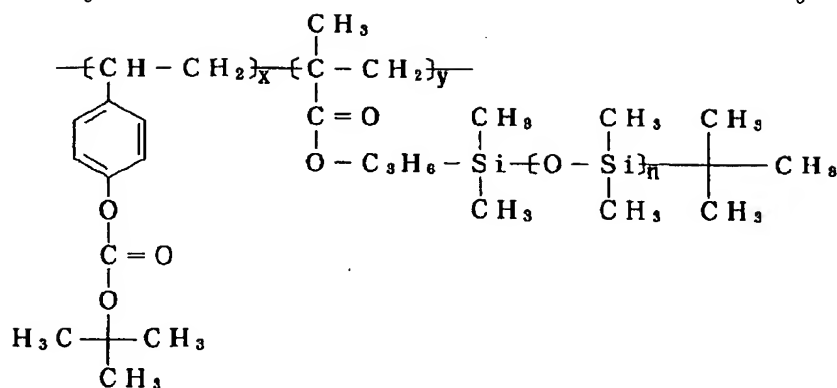
【0004】芳香族成分の割合が充分に高くないホトレジスト、たとえば、メタアクリレート樹脂をベースとしたレジストは、260 nm 以下の放射線に対して充分に透明であることが認められているが、これらはフェノール樹脂をベースにしたレジストで慣用されているプラズマエッチングに際しての安定性を有していない；プラズマエッチングはシリコン基板上にマイクロ構造を作成するための主要な方法の 1 つである。周知のように、プラズマエッチングの安定性はこれらレジスト中の芳香族基に主として基づくものである。

【0005】この問題のために各種の解決法が提案されている。1 つの解決法は特別な多層技術の使用によるものである。まず、普通平坦化層と呼ばれている最初の樹脂被膜が基板上に適用され、この層は光構造化可能な

(photostructurable) ものであってはならない。第 2 の光構造化可能な被膜は被覆層で、これは芳香族化合物含有量の高い成分の代わりにオルガノシリコン成分を含んでおり、第 1 の層上に適用される。このような塗被基板は従来の方法で選択的露光、すなわち像形成露光され、ついで適当な現像剤により、所望の画像構造が光構造化可能な被覆層被膜中に生成されるように処理する。引き続いて行われる酸素プラズマ中で処理すると、その中に含まれているオルガノシリコン化合物が少なくとも表面において酸化してシリコンオキシaid になり、そしてこれらの酸化物はその下側にある有機材料とくに平坦化層の酸化的分解に対して密着エッチングバリアーを形成し、一方平坦化層はシリコン含有の被覆層でコーティングされていない場所では酸化的に完全に除去される。

【0006】前記のリソグラフィ法に適している、オルガノシリコン成分を含みかつ光構造化可能な各種の組成物は、たとえば、WO-A 94/11,788 中で述べられている。1 つのタイプには、活性放射線の作用下に酸を生じる物質（以下、このような化合物を光酸発生剤ともいう）と、バインダーとしてのコポリマーとをベースにした組成物が含まれている。コポリマーは、酸の触媒作用の下に開裂し、このようにして水性アルカリ現像液中でバインダーに溶解性を与えるような原子群をもつ繰返し構造単位を含み、そしてまたオルガノシリコン側鎖を含む繰返し構造単位からなっている。対応する典型的なコポリマーは以下の構造を有している：

【化 7】



【0007】しかしながら、これらの組成物はなお改良が可能である。たとえば、これらの熱成形安定性はある種の要件に対しなお不十分であり、その理由は、酸素プラズマ中の処理の際に軟化が生じ、その結果として被覆層が軟化しかつ流動化してエッチングバリアーの形成が不正確になり、その結果として所望の構造の基板上への不正確な移動 (transfer) を来す。さらに、上記ポリマーはまた、芳香族化合物が含まれているため、193 nm 波長の放射線を非常に強く吸収する。

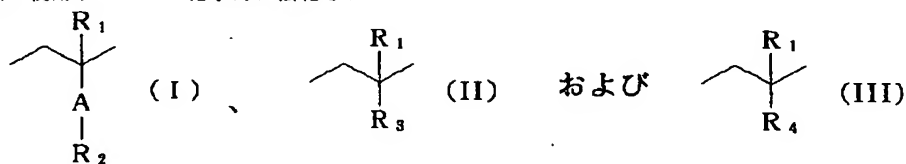
【0008】

【発明の概要】本発明は、オルガノシリコン成分を含有する、とくに多層法に使用するための化学的に強化され

たポジ型のホトレジストを利用可能とすることを目的とし、このホトレジストは改善された熱成形安定性と高い Tg 値 (高いガラス転移点) とを特徴とするものである。これはエッチングレジスト用のバインダーとして、特別なオルガノシリコンポリマーを使用することにより達成できることが示されている。したがって本発明の主題は、式 (I) の繰返し構造単位の 20~70 モル % と、式 (II) および式 (III) の繰返し構造単位の 3~40 モル % とを含有するターポリマーである。

【0009】

【化 8】

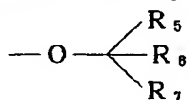


ここで A は直接の単結合手または次式の基を示し：

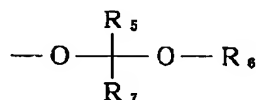
【化 9】



R<sub>1</sub> は水素原子またはメチル基を示し：R<sub>2</sub> は 2-フラニ

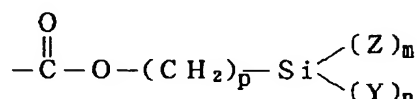
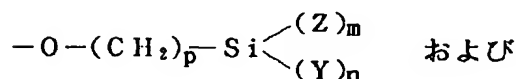
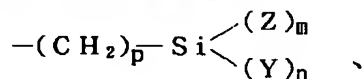


または



R<sub>3</sub> はつぎの式の基を示し：-COOH または -C(=O)N

R<sub>4</sub> はつぎの式の基から選ばれる基を示し：



R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> および R<sub>7</sub> は各々 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> のアルキル基またはフェニル基を示し：Y は水素原子または塩素原子またはメチル基を示し：Z は式 -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の基を示し：m は 1、2 または 3 を示し：n は 3-m の数を示し：p は 0、1、2 または 3 を示し：そしてここで式 (III)

ルオキシ基または 2-ビラニルオキシ基またはつぎの式の基を示し：

【化 10】

【0010】

【化 11】

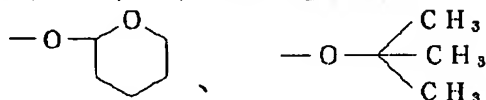
の多数の構造単位はターポリマー中のシリコン含有量が、7~20 重量% の量となる程度に含まれるものである。

【0011】

【発明の具体的説明】本発明のターポリマーの分子量

7

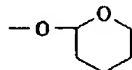
(重量平均Mw)は5,000~200,000の間に、好ましくは8,000~50,000間のものである。R<sub>2</sub>が2-フラニルオキシまたは2-ピラニルオキシ基の場合、これらは好ましくは未置換のものである。しかしながら、これらはとくにC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基またはア



とくにつぎの基に相当する。

【0013】

【化13】

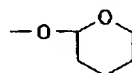


好ましくは、基R<sub>2</sub>は式-COOHを示す。

【0014】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキルを示し、たとえば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシル基である。さらに、本発明による好ましいターポリマーはpが1、2の値、またはさらに3となるのが好ましい。好ましくは本発明のターポリマーは式(II)の繰返し構造単位を3~35モル%含むものである。したがって、これらは、たとえば式(II)の繰返し構造単位の3~35モル%、および式(III)の繰返し構造単位の15~30モル%を有し、そこで式(I)の繰返し構造単位は100モル%に対する残りで、たとえば50~70モル%となる。

【0015】もっとも好ましい本発明ターポリマーは、R<sub>2</sub>がつぎの式の基に相当し、

【化14】



R<sub>2</sub>は式-COOHの基に相当し、そしてR<sub>3</sub>はつぎの式の基

- (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>s</sub>

に相当し、とくにこれらターポリマーが式(II)の繰返し構造単位の3~31モル%、式(III)の繰返し構造単位の10~30モル%で、式(I)の繰返し構造単位が100モル%に対する残りを構成するターポリマーである。

【0016】本発明のターポリマーは対応する(メタ)アクリレートおよび/またはビニルエーテルモノマーから、当業者に知られている普通の熱重合または放射線誘起重合を適用することにより作ることができる。普通の重合は、たとえば塊重合または溶剤重合あるいはまた乳化重合、懸濁重合または沈殿重合などである。本発明のターポリマーは、化学的に補強したボジ型のホトレジスト組成物のような、感光性組成物のための有効な処方成分である。したがって、本発明の主題はまた前述のターポリマーだけではなく、300 nm以下の、好ましくは260 nm以下の波長の活性放射線の作用下に酸を発生する物質を含んだ感光性組成物でもある。本発明の

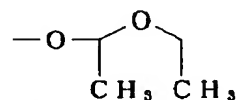
8

ルコキシ基の1つまたはいくつかで置換されることもできる。基R<sub>1</sub>は好ましくはメチル基である。

【0012】基R<sub>2</sub>は好ましくはつぎの各式の基に相当する：

【化12】

または



感光性組成物は、本発明のターポリマーの80~99

9、好ましくは90~99.5重量%、並びに光酸発生剤の0.1~20、好ましくは0.5~10重量%を適切に含んでおり、ここでは後者のデータが組成物中のこれら両成分の全体量に関係している。

【0017】既知の化合物はすべて、それらが300 nm

以下の波長の活性放射線の作用下に酸を発生する限り、光酸発生剤として用いることができる。多数のこのような化合物が、たとえば、EP-A-0 601,974 (米国特許第5,369,200号に対応)中に示されており、この記述を本明細書の説明の一部とする。好ましい感光性の酸ドナーはジアゾニウム、スルホニウム、スルホオキシニウムおよびヨードニウムの各塩のようなオニウム塩やジスルホン類である。

【0018】好ましいものはつぎの式のスルホニウム塩である：

(Ar<sub>1</sub>)<sub>q</sub>(Z<sub>1</sub>)<sub>r</sub>(Z<sub>2</sub>)<sub>s</sub>S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

式中、Ar<sub>1</sub>は未置換のフェニル、ナフチル、またはフェニル-COCH<sub>3</sub>、またはこれらの化合物がハロゲン、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、-OHおよび/またはニトロ置換基などにより置換されたものであり、Z<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキルであり、そしてZ<sub>2</sub>はテトラヒドロチエニル、テトラヒドロフリルまたはヘキサヒドロピリルであり、qは0、1、2または3を示し、rは0、1または2を示し、そしてsは0または1を示し、ここでq+r+sの合計は3であり、そしてX<sup>-</sup>はクロライド、ブロマイドまたはヨージドアニオン、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>または有機スルホン酸またはカルボン酸のアニオンである。

【0019】フェニル、ナフチルおよびフェナシルなどのAr<sub>1</sub>基はまた複数の基で置換されることもでき、また好ましくは、たとえば、Cl、Br、メチル、メトキシ、-OHまたはニトロ基などにより単一置換することもできる。とくに好ましくは、これらの基は未置換のものである。Z<sub>1</sub>は好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、とくにメチルまたはエチルである。好ましくはqは2または3、rは1または0そしてsは0であり、とくにqは3であり、rとsとは0の数である。もっとも好ましくは、Ar<sub>1</sub>が未置換のフェニル基でありそしてqが3である。

【0020】X<sup>-</sup>が有機スルホン酸またはカルボン酸の

アニオンを示すものとき、これらには脂肪族、環状脂肪族、炭素環芳香族、複素環芳香族または芳香脂肪族などのスルホン酸またはカルボン酸のアニオンが含まれる。これらのアニオンは置換または未置換とすることができる。わずかに求核性のスルホン酸およびカルボン酸が好ましく、たとえば、それぞれの酸基の隣りあった位置で部分的にフッ素化またはパーフルオロ化された誘導体、または置換されている誘導体である。置換基の例は塩素のようなハロゲン類、とくにフッ素、メチル、エチルまたはn-プロピルのようなアルキル、またはメキシ、エトキシまたはn-プロポキシのようなアルコキシである。

【0021】 $X_1^-$ は好ましくは有機スルホン酸、とくに部分的にフッ素化またはパーフルオロ化したスルホン酸の1価のアニオンである。これらアニオンはとくに求核性が少ないのが特徴である。適当なスルホニウム塩の例としてはとくにトリフェニルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムヨージド、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルエチルスルホニウムクロライド、フェナシルジメチルスルホニウムクロライド、フェナシルテトラヒドロチオフェニウムクロライド、4-ニトロフェナシルテトラヒドロチオフェニウムクロライド、および4-ヒドロキシ-2-メチルフェニルヘキサヒドロチオピリリウムクロライドなどである。とくに好ましいのはトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート（トリフェニルスルホニウムトリフレート）である。

【0022】とくに好ましい前記式のスルホニウム化合物は、 $Ar_1$ がフェニルであり、qは3で、rとsとが0であり、そして $X_1^-$ が $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$ 、 $n-C_8F_{17}SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ である、ものが用いられる。本発明のホトレジストはまた適当な慣用の添加物を通常分量で、たとえば、ターポリマーと光酸発生剤の全体量に関し0.01~40重量%の追加量で含むことができ、これらはたとえば、基本的添加物（ラッカー添加物）たとえば2-メチルイミダゾール、トリイソプロピルアミン、4-ジメチルアミノピリジンまたは4',4'-ジアミノジフェニルエーテルなど、または安定剤、顔料、着色材、充填剤、結合剤、均展材、湿潤剤および軟化剤などである。

【0023】好ましくは、ホトレジスト組成物を適当な溶剤中に溶解する。溶剤と濃度の選択は組成物のタイプと被覆方法により主として決められる。溶剤は不活性なもの、つまり成分といかなる化学的反応もしないもので

あり、そして塗被後の乾燥中に再び除去することのできるものである。適当な溶剤は、たとえば、ケトン類、エーテル類およびエステル類であり、メチルエチルケトン、2-ヘプトノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、エチルビルベート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチルエステル、および3-メトキシメチルプロピオネート、またはこれら溶剤の混合物などである。

【0024】本発明によるレジスト処方物（感光性組成物）は、たとえば、個々の成分を攪拌下に混合しこれにより均質な溶液を得ることにより作られる。本発明の組成物はポジ型とネガ型として適当であり、単層法および多層法の両方が適用できる。この応用において、ポジ型ネガレジストは、照射後に水性アルカリ中によく溶解し、そして必要ならば引き続き熱処理をされる組成物であると解される。

【0025】本発明の主題はまた多層法により基板をリソグラフィ的に処理するための方法であり、

a 1) 基板に皮膜形成性有機材料の第1の被膜を施し、

b 1) この第1の被膜上に、本発明のターポリマーと260 nm以下の波長の活性光線の作用下に酸を発生する物質とを含有する第2の被膜を適用し、

c 1) このような塗被基板に、光酸発生剤が感受性である248~254 nmまたは193 nmの波長の放射線を画像形成するように照射し、

d 1) 熱処理を施し、

e 1) 第2の被膜の照射領域が除去されるまで水性のアルカリ現像剤で処理し、そして

f 1) この後、第2の被膜により被覆されていないところの第1の被膜が完全に除去されるまで酸素を含むプラズマで処理する。

【0026】これに加えて、本発明の主題は単層法により基板をリソグラフィ的に処理するための方法であり、この方法では基板上に：

a 2) 本発明のターポリマーと、260 nm以下の波長の活性光線の作用下に酸を発生する光開始剤とを含有する被膜を適用し、

b 2) このような塗被基板に、光開始剤が感受性であるとともに248~254 nm、または193 nmの波長をもつ放射線を画像形成モードで照射し、

c 2) 熱処理を施し、そして

d 2) 水性のアルカリ現像液を用いて、被覆層の照射領域が除去されるまで処理する。

【0027】多層法用の第1の被膜（平坦化層）のための皮膜形成性の有機材料としては、實際上すべての皮膜形成性有機ポリマーが用いられる。とくに好ましいもの

はフェノール樹脂、とくにホルムアルデヒドクレゾールまたはホルムアルデヒドフェノールノボラックのようなノボラック樹脂、並びにポリイミド樹脂およびポリ（メタ）アクリレート樹脂である。この平坦化層は一般に  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  の厚みである。樹脂をまず適当な溶剤中に溶解し、ついで通常のコーティング方法、たとえば、ディッピング、ブレードコーティング、ペインティング、スプレー法、とくに静電スプレー法、およびリバーシブル塗布、およびなかなずくスピン法などにより基板上に適用する。

【0028】第1層が乾いた後、その上に本発明のターポリマーと、 $300 \text{ nm}$ 以下、好ましくは $260 \text{ nm}$ 以下の波長の活性光線の作用下に酸を発生する物質、並びに必要であればその他の添加物を含有する第2の被膜を適用する。この第2の被膜は任意の慣用のコーティング方法、たとえば前述の方法の1つによっても実施できるが、スピンコーティング法がとくに好ましい。この被覆層はほぼ $0.2 \sim 0.5 \text{ nm}$ の厚みが適切である。

【0029】レリーフ構造を作るため、つぎに、このような塗被基板を選択的に露光、すなわち画像を形成するように露光する。露光は $190 \sim 300 \text{ nm}$ 、とくに $190 \sim 260 \text{ nm}$ の波長の活性光線によって行われる。各放射線の既知の光源はすべて原則として照射用に利用することができる。たとえば高圧水銀ランプ、とくに $248 \text{ nm}$ 波長の放射線をもつクリプトンフッ化物レーザー、または $193 \text{ nm}$ の波長をもつアルゴンフッ化物エキシマーレーザーのようなエキシマーレーザーが好ましい。画像形成照射はマスク、好ましくは石英クロムマスクによるか、またはレーザ露光装置が用いられるときはレーザビームを塗被基板の表面上をコンピュータ制御方式で動かすことによるかのいずれかで行われ、かくして画像が形成される。ここで、本発明のホトレジスト材料が高感度であることは比較的低い強度で高い書き込み速度を可能なものとする点で著しく有利であり注目する。レジストのこの高感度はまた、極めて短い露光時間が望まれるステッパーによる露光に好都合でもある。

【0030】本発明の方法はまた、選択的照射と現像剤による処理との間に、さらに1つの処理手段としての被膜の加熱を含んでいる。このいわゆる「後露光ベーク」といわれる熱処理により、レジスト材料が非常に迅速に実際に完全に反応する。この後露光ベークの温度と時間は広い範囲に変わり、本質的にレジストの組成に依存し、とくにその酸感受性成分のタイプおよび使用した感光性酸供与体のタイプ並びにこれら両成分の濃度に依存する。普通、露光済みレジストはほぼ $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で数秒から数分処理される。

【0031】画像形成露光と材料の熱処理を必要に応じて行った後、この結果として水性アルカリ中での溶解性が良くなった。被覆層の照射点を水性アルカリ現像剤、

すなわち、塩基の水性溶液で必要に応じてこれに少量の有機溶剤またはその混合物を添加したものにより溶解除去される。現像剤としてとくに好ましいものはアルカリ水溶液である。これらは普通のノボラックナフトキノンジアジドポジプレジスト被膜の現像用にも利用されているからである。これらには、たとえばアルカリ金属のケイ酸塩、リン酸塩、水酸化物、および炭酸塩などの水性溶液が含まれるが、とくに金属イオンを含まないテトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液のような、

10 テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液が好ましい。これらの溶液にさらに少量の湿潤剤および／または有機溶剤を添加することもできる。現像液に添加することのできる典型的な有機溶剤は、たとえば、シクロヘキサノン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトン、イソプロパノールまたはエタノール、並びにこれら溶剤の2種またはそれ以上の混合物などである。

【0032】その後、このように処理した作業片を酸素プラズマで処理し、これにより密着したシリコンオキシド層が、少なくとも被覆層中のオルガノシリコン成分被膜の最上部分に数秒以内に形成され、そしてこのシリコンオキシド層が下側にある有機材料の部分を酸素プラズマの作用に対して保護する。酸素プラズマによる処理は、基板上の被覆膜が現像剤により既に除かれていた場所が、完全にきれいになるまで続けられる。一般に、このためには $5 \sim 15$ 分のエッチングで十分である。

【0033】基板は最後に普通のストラクチャリング処理、たとえば、被膜のない場所のハロゲン、 $\text{CF}_4$ 、または酸素プラズマでのドライエッチングをすることが、  
30 できる。その後、保護被膜全体を、たとえば、適当な溶剤により溶解することにより基板から除去し、その後もし必要ならば、基板上にさらに構造体を作るため前記の処理サイクルがくり返される。それ故に、物品とくにエレクトロニクスコンポーネントの製作のため、基板をリソグラフィ的に処理する前記の方法からなる処理法は、本発明のいま一つの主題である。

【0034】

【実施例】本発明をさらに以下の実施例により説明する。とくに記載のない限り、すべての部とパーセントとは重量によるものであり、そして温度はすべて摂氏温度である。

40 【実施例1】メタアクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラニルエステル、メタアクリル酸、およびメタアクリロキシプロピレートリス（トリメチルシロキシ）シランのターポリマーの製造  
テトラヒドロフラン $105 \text{ ml}$ 中のメタアクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラニルエステル $6.38 \text{ g}$ （ $37.5 \text{ mmol}$ ）、メタアクリロキシプロピレートリス（トリメチルシロキシ）シラン $6.33 \text{ g}$ （ $15 \text{ mmol}$ ）、メタアクリル酸 $1.95 \text{ g}$ （ $23 \text{ mmol}$ ）、アゾビスイソブチロニトリル $0.16 \text{ g}$ および1-ドデカンチオ



ール 0.1 g の溶液を、250 ml の丸底フラスコ中 75℃の温度で、窒素ガス雰囲気下に 20 秒間マグネチックスタラーで攪拌した。冷却後、反応液は水 1 リットルを加えることにより沈殿をさせた。生じた沈殿を濾過し、高真空 ( $4 \times 10^{-6}$  パール) 下に乾燥し、これにより 11.7 g (理論値の 78%) の白色粉末を得た。

GPC (ポリスチレン標準):  $M_w = 11,950$ ;  $M_n = 4,250$ ;  $M_w/M_n = 2.8$ 。

TGA (加熱速度 10℃/分): 110~200℃間の重量損失は 24.1%

以下に述べるようにして作った 0.45 μm 厚みフィルムの UV 吸収、193 nm で 0.17

【0035】〔実施例 2〕レジスト溶液は 1-メトキシ-2-プロピルアセテート 5 ml 中に、実施例 1 のターポリマー 0.985 g、トリフェニルスルホニウムトリプレート 10 mg、およびジメチルアミノピリジン 0.5 mg を溶解することにより調製した。この溶液を 3 インチ (7.35 cm) のシリコンウエハー上に 4,000 rpm でスピンコートした。つづいて 100℃で 1 分間乾燥した後、0.5 μm の層厚のフィルムが得られた。このフィルムを狭帯域干渉フィルターと石英クロムマスクを通して、ウシオ UXM-502 MD タイプの水銀蒸気燈により 254 nm の放射線で露光した (線量 20 mJ/cm<sup>2</sup>)。ついでウエハーを熱板上で 1 分間 120℃に加熱し、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドの 0.131 N 水溶液中で現像し、これによりレジストフィルムの露光ゾーンは液中に入りそして未露光ゾーンは基板上に留まっていた。

【0036】〔実施例 3〕実施例 2 のレジスト液を、厚み 0.9 μm のノボラックフィルム層をすでに被覆した (シクロペンタノン中のオーシーゼーマイクロエレクトロニックマテリアル社製のクレゾール成分 28 モル%をもつノボラック (登録商標) P 28 のノボラック溶液をスピンコートし、ついで 30 分間 250℃に加熱することにより作った) 4 インチ (9.8 cm) シリコンウエハー上に 6,000 rpm でスピンコートした。熱板上で加熱した後 (100℃、1 分間)、厚み 0.25 μm の被覆層フィルムを得た。このようにコーティングしたウエハーを、キャノン社 FPA 4500 照射装置により、マスクを通じ 248 nm 波長の放射線により画像を作るべく露光し、ついで熱板上で 100℃の温度に 1 分間再加熱した。

【0037】その後、これをテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドの 0.131 N 水溶液により第 1 次の現像をし、これによりマスク構造がレリーフ状に被覆層中に画像形成された。ついでこの構造体は酸素プラズマ中 (圧力 2 バスカル、酸素流量 40 cm<sup>3</sup>/分、50 W) の処理をアルカテル社製装置により行い、これにより基板は被覆層がない多層被膜の個所は完全に清浄とされた。0.3 μm の構造体 (等間隔の線とその間の空

間) が垂直な壁断面をもちかつ基板上に残渣なしに解像された。

【0038】〔実施例 4〕実施例 3 と類似のコーティング済みシリコンウエハーを、石英クロムマスク (最小マスク構造 0.5 μm) を通じ、ラムダーフィジクス社製の LPF 205 エキシマーレーザーの 193 nm 波長の放射線により密着露光をした。線量は 26 mJ/cm<sup>2</sup> である。その後、実施例 3 のように加熱しそして現像した。

0.5 μm の構造体 (等間隔の線/空間) が垂直の壁断面をもって像形成された。

【0039】〔実施例 5〕メタアクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラニルエステル、メタアクリル酸およびメタアクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランのターポリマーの製造

テトラヒドロフラン 35 ml 中のメタアクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラニルエステル 2.13 g (12.5 ミリモル)、メタアクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 2.11 g (5 ミリモル)、メタアクリル酸 0.65 g (7.6 ミリモル)、アゾビスイソブチロニトリル 0.08 g および 1-ドデカンチオール 0.05 g の溶液を、100 ml の丸底フラスコ中 75℃の温度で、窒素ガス雰囲気下に 20 秒間マグネチックスタラーで攪拌した。反応液を、冷却後水 500 ml を加えることにより沈殿をさせた。生じた沈殿を濾過し、高真空 ( $4 \times 10^{-6}$  パール) 下に乾燥し、これにより 3.0 g (理論値の 61%) の白色粉末を得た。

GPC (ポリスチレン補正標準):  $M_w = 13,260$ ;  $M_n = 6,290$ ;  $M_w/M_n = 2.1$ 。

TGA (加熱速度 10℃/分): 110~210℃間の重量損失は 24.1%。UV 吸収: シクロペンタノン中のポリマー溶液をスピンコートし、ついで 1 分間 100℃で乾燥することにより作った厚み 0.45 μm のフィルムの 193 nm における吸収は 0.17 である。

【0040】〔実施例 6〕メタアクリル酸 t-ブチルエステル、メタアクリル酸およびメタアクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランのターポリマーの製造

テトラヒドロフラン 64 ml 中のメタアクリル酸 t-ブチルエステル 3.56 g (25 ミリモル)、メタアクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 4.22 g (10 ミリモル)、メタアクリル酸 1.29 g (15 ミリモル)、アゾビスイソブチロニトリル 0.16 g および 1-ドデカンチオール 0.1 g の溶液を、250 ml の丸底フラスコ中 75℃の温度で、窒素ガス雰囲気下に 20 時間マグネチックスタラーで攪拌した。反応液を冷却後、水 700 ml を加えることにより沈殿をさせた。生じた沈殿を濾過し、高真空 ( $4 \times 10^{-6}$  パール) 下に乾燥し、これにより 8.4 g (理論値の 93%) の白色粉末を得た。

GPC (ポリスチレン補正標準):  $M_w = 9,460$ ;  $M_n =$

$n = 3,890$ ;  $M_w/M_n = 2.4$ 。

TGA (加熱速度  $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ):  $165 \sim 280^\circ\text{C}$ 間の重量損失は  $25.8\%$ 。

【0041】〔実施例7〕実施例2のレジスト液を、厚み  $0.6\mu\text{m}$  のノボラックフィルム層をすでにコートした (シクロペンタノン中にクレゾール成分  $28\text{モル}\%$  をもつノボラック (オーシージー社製ノボラック (登録商標) P28) の溶液をスピコートし、ついで  $30\text{分間 } 250^\circ\text{C}$  で加熱することにより作った)  $4\text{インチ } (9.6\text{cm})$  シリコンウエハー上に  $6,000\text{rpm}$  でスピコートした。熱板上で加熱した後 ( $100^\circ\text{C}$ ;  $1\text{分間}$ )、厚み  $0.25\mu\text{m}$  の被覆フィルムを得た。このように被覆したウエハーを、開口値  $0.5$  のレンズを備えた SVGL マイクロスキャンステッパプロトタイプ (MIT リンカーンラボラトリーに設置された) により、 $193\text{nm}$  の波長で画像形成するように露光し (線量  $24\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、そして熱板で  $100^\circ\text{C}$  の温度で再度  $1\text{分間}$  加熱した。

【0042】その後、これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドの  $0.0016\text{N}$  水溶液で第1次現像をし、これによりマスクの構造がレリーフ状に被覆層中に像形成された。その後この構造体は酸素プラズマ中 (圧力  $2\text{パスカル}$ 、酸素流量  $40\text{cm}^3/\text{分}$ 、 $50\text{ワット}$ ) の処理をアルカテル社製の装置により行い、これにより基板は被覆層のない多層被膜の個所が十分に清浄とされた。 $0.175\mu\text{m}$  の構造体 (等間隔の線とその間の空間) は垂直の壁断面をもち、かつ基板上に残渣なしに解像することができた。

【0043】〔実施例8〕レジスト溶液は1-メトキシ-2-プロピルアセテート  $5\text{ml}$  中に実施例6のターボリマー  $0.985\text{g}$ 、トリフェニルスルホニウムトリフレート  $10\text{mg}$  およびジメチルアミノピリジン  $0.5\text{mg}$  を溶解することにより調製した。この液を厚み  $0.9\mu\text{m}$  のノボラックフィルム層をすでにコートした (シクロペンタノン中にクレゾール成分  $28\text{モル}\%$  をもつノボラック (オーシージー社製ノボラック (登録商標) P28) の溶液をスピコートし、ついで  $30\text{分間 } 250^\circ\text{C}$  で加熱することにより作った)  $3\text{インチ } (7.4\text{cm})$  シリコンウエハー上に  $6,000\text{rpm}$  でスピコートした。熱板上で加熱した後 ( $100^\circ\text{C}$  で  $1\text{分間}$ )、厚み  $0.25\mu\text{m}$  の被覆フィルムを得た。このように被覆したウエハーを狭帯域干渉フィルターと石英クロムマスクを通して、ウシオ UXM-502 MD タイプの水銀蒸気灯により、 $254\text{nm}$  波長の放射線で画像形成するように露光し (線

量  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、ついで熱板により  $100^\circ\text{C}$  の温度で  $1\text{分間}$  加熱した。

【0044】ついで、これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドの  $0.026\text{N}$  水溶液で第1次の現像をし、これによりマスク構造は被覆層中にレリーフ状に像形成された。その後、この構造体は酸素プラズマ中 (圧力  $2\text{パスカル}$ 、酸素流量  $40\text{cm}^3/\text{分}$ 、 $50\text{ワット}$ ) の処理をアルカテル社の装置により行い、これにより基板は被覆層がない多層被膜の個所は完全に清浄とされた。このようにして、サブマイクロメーター級の構造体が、垂直の壁断面をもちかつ基板上に残渣なしで解像することができた。

【0045】〔実施例9〕実施例8のレジスト液を厚み  $0.6\mu\text{m}$  のノボラックフィルム層をすでにコートした (シクロペンタノン中にクレゾール成分  $28\text{モル}\%$  をもつノボラック (オーシージー社製のノボラック (登録商標) P28) の溶液をスピコートし、ついで  $30\text{分間 } 250^\circ\text{C}$  で加熱することにより作った)  $4\text{インチ } (9.6\text{cm})$  シリコンウエハー上に  $6,000\text{rpm}$  でスピコートした。熱板上で加熱した後 ( $100^\circ\text{C}$  で  $1\text{分間}$ )、厚み  $0.25\mu\text{m}$  の被覆フィルムを得た。このように被覆したウエハーを、開口値  $0.5$  のレンズを備えた SVGL マイクロスキャンステッパプロトタイプ (MIT リンカーンラボラトリーに設置された) により、 $193\text{nm}$  の波長で画像形成するように露光し (線量  $24\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、そして熱板で  $100^\circ\text{C}$  の温度で再度  $1\text{分間}$  加熱した。

【0046】その後、これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドの  $0.026\text{N}$  水溶液により第1次現像をし、これによりマスク構造が被覆層中にレリーフ状に像形成された。ついで、この構造体は酸素プラズマ中 (圧力  $2\text{パスカル}$ 、酸素流量  $40\text{cm}^3/\text{分}$ 、 $50\text{ワット}$ ) の処理をアルカテル社製の装置により行い、これにより基板は被覆層のない個所は完全に清浄とされた。サブマイクロメーター級の構造体が、垂直の壁断面をもちかつ基板上に残渣なしに解像することができた。

【0047】本発明をその特定の具体化例を参照して以上に説明したが、多くの変更、修正がここに述べた発明概念から離れずに実行できることは明白である。したがって、このような修正および変更はすべて添付の請求項の精神と広範な目的の中に入るものと意図されている。ここに引用した特許出願、特許およびその他の刊行物はすべて参照により組入れられる。

## フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号        | F I        |     |
|----------------------------|-------------|------------|-----|
| 220/30                     | MMK         | 220/30     | MMK |
| 220/44                     | MMY 7824-4J | 220/44     | MMY |
| 230/08                     | MNU         | 230/08     | MNU |
| C09D129/10                 | PFP         | C09D129/10 | PFP |
| 129/14                     | PFQ         | 129/14     | PFQ |
| 133/06                     | PFY         | 133/06     | PFY |
| 143/04                     | PGL         | 143/04     | PGL |
| G03F 7/039                 | 501         | G03F 7/039 | 501 |
| 7/075                      | 511         | 7/075      | 511 |

- (72) 発明者 エーリク・ティンゲリ  
 スイス国 1700フリブール、ルトドウベルテ  
 イニ 41
- (72) 発明者 マンフレート・ホーフマン  
 スイス国 1723マルリ、ルトベルーエール 38
- (72) 発明者 バスクアーレ・アルフレッド・ファルチャー  
 ニヨ  
 スイス国 4052バール、ファルンスブルガー  
 シュトラーセ 7
- (72) 発明者 カールーローレンツ・メルテストドルフ  
 ドイツ連邦共和国 79189バートクローツイ  
 ンゲン、ファルケンシュタイナーシュトラ  
 ーセ 17